

イオン交換操作における物質移動に関する化学工学的研究

著者	大橋 弘保
号	128
発行年	1970
URL	http://hdl.handle.net/10097/11077

氏 名 (本籍)	大 橋 弘 保 (山形県)
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 第 1 2 8 号
学位授与年月日	昭 和 4 6 年 2 月 3 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
最 終 学 歴	昭和 2 5 年 3 月 東北大学工学部化学工学科卒業
学 位 論 文 題 目	イオン交換操作における物質移動に関する化学工学的研究

(主査)

論文審査委員	教授 前田 四郎	教授 山口 格
	教授 大谷 茂盛	教授 只木 楨力

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

従来、イオン交換（脱イオン，再生）に関する速度論的な研究は多数報告されているが，樹脂内における電解質の拡散および水洗行程に関する諸問題については殆んど研究されていない。また，連続操作によるイオン交換装置は数多く開発されており，いずれも特許になっているが，化学工学的な研究が足りないため実用化されているものは極めて少なく，特に液・固系流動層を使用した装置は種々の長所を期待できるにも拘らず，流動層に関する研究の不足から，殆んど使用されていない現状である。

そこで，本論文はまず，スチレン系スルホン酸型カチオン交換樹脂内における電解質の拡散を中心とした物質移動の諸問題，ならびに液・固系流動層における液の軸方向混合について検討し，

これらの結果を参考にして、液・固系流動層によるカチオン交換樹脂の水洗について研究したものである。

第2章 カチオン交換樹脂の膨張・収縮

脱塩水中において膨潤平衡にあるイオン交換樹脂は、濃厚な電解質溶液中に浸されると収縮し、脱塩水中に戻されると再びもとの膨潤平衡に復する。このような膨張・収縮の現象は、樹脂内における電解質の拡散速度に対して影響を及ぼすものと考えられるが、膨張・収縮の過程に関する研究は全く見当らない。そこで、本章においては樹脂の橋かけ度、対立イオン種ならびに溶液の種類および濃度などの諸条件を変えて実験し、膨張・収縮の速度はかなり大きいこと。膨張または収縮の過程においては、それぞれ粒径の極大値または極小値を経て平衡に達する傾向があることなどを見出した。また実験結果を検討し、膨張・収縮の速度は粒子内における水および電解質の移動速度によって定まるものと考えられるが、樹脂の粘弾性的な性質も考慮しなければならないことが分った。

第3章 カチオン交換樹脂内における溶質の拡散と分配平衡

イオン交換、同位体交換のような粒子内におけるイオンの拡散に関する研究は多数報告されているが、電解質の粒子内拡散の研究は極めて少ない。本章においては、まず粒子内に収着されている電解質を浸出させて粒子内有効拡散係数を求めるとともに、樹脂内溶液と外部溶液間における分配平衡について研究した。実験は、橋かけ度8%の樹脂を用い、対立イオン種、前処理溶液濃度*および温度を変えた場合について行い、また粒子内拡散の理論について検討し、浸出過程において粒子が膨張する場合には、その膨張速度を考慮して解析しなければならないことを明らかにした。そして、実験結果と理論解析の結果を比較して、電解質の粒子内有効拡散係数を求め、かつ粒子内外の溶液間における分配平衡について検討した。同様に、樹脂内に収着したホルムアルデヒドを浸出させて粒子内拡散係数を測定し、樹脂内における物理的な拡散抵抗について検討した。

その結果、樹脂内有効拡散係数は、電解質の場合、前処理溶液濃度が濃くなると、樹脂内の物理的な拡散抵抗が大きくなるにも拘らず大きくなり、かつ極大値をもつ傾向が見られた。また、同じ対立イオン型樹脂内におけるホルムアルデヒドの拡散係数と塩化物（対立イオンと同じカチオンの塩化物、前処理溶液濃度が約0.1 [mol/l] のとき）の拡散係数がほぼ等しくなり、対

* 浸出実験を行なう前に樹脂を浸漬した溶液の濃度

立イオンが異なってもこの傾向は変わらず，かつ対立イオンの価数が増すと拡散係数は明かに減少した。また，対立イオンが同じであれば拡散に対する活性化エネルギーも塩化物とホルムアルデヒドについてほぼ等しくなった。これらの結果から，対立イオン種は樹脂内における拡散抵抗に対して極めて大きな影響をもつことが明かになった。

粒子内溶液と外部溶液間の分配平衡は，電解質の場合ドナン型平衡に近く，そして等しい外部溶液濃度の場合の分配係数は，多価カチオン型樹脂程大きくなり，また価数の等しい対立イオンをもつ樹脂では水和度の大きい対立イオンをもつ樹脂の分配係数が小さくなった。これらの結果はドナン平衡の理論および対立イオン種の水和度の相違などにより説明することができた。

第4章 カチオン交換樹脂より溶出する微量可溶成分とその溶出速度

水中で膨潤しているカチオン交換樹脂は，その内部から微量の電解質を溶出する。この現象は脱塩水の純度を低下せしめ，また水洗行程における終点決定の障害になるなど，イオン交換操作において好ましくない結果を齎すが，本現象に関する研究は全く見当たらない。そこで，本章では，まず溶出する電解質の成分を明かにし，その溶出速度を求めた。

溶出物は，赤外線吸収スペクトル，紫外線吸収スペクトルの測定および硫酸根の定量などの結果より，おもに芳香族スルホン酸およびカルボン酸を主体とする物質で，ごく微量の硫酸根を含んでいることが分った。

つぎに，溶出物の濃度は紫外線吸収スペクトル224 mμの吸収強度によって定量できることを明かにし，溶出速度定数を求めた。その結果，溶出速度は対立イオン，橋かけ度によって相当異なり，実験範囲における溶出速度定数は $5 \times 10^{-10} \sim 1.2 \times 10^{-7} [\text{eq/hr} \cdot \text{g 乾燥樹脂}]$ (25℃)程度であった。また，活性化エネルギーは橋かけ度8%の樹脂の場合 $8 \sim 10 [\text{kcal/mol}]$ であった。

第5章 カチオン交換樹脂の水洗における2，3の問題

—導電率測定およびpH測定による終点決定への影響

樹脂を完全に水洗する必要がある場合には脱塩水を用いて水洗するが，この際水洗の終点を決めるため，一般に流出水の導電率やpHを測定する場合が多い。しかし，樹脂を幾ら水洗しても流出水の導電率は供給した脱塩水のそれより高くなり，またpHも水洗の前後において変化する。この原因については全く究明されていないので，本章においてはこの原因^{*1}について検討する。

まず， H^+ 型樹脂（または Na^+ 型樹脂）を回分式攪拌槽により脱塩水で水洗し，浸出液中の対

*1 第4章に述べた現象はこの原因の1つである。

立イオン濃度，非対立イオン濃度および導電率変化によるHCl（またはNaCl）相当濃度^{*2}などを測定した。その結果，濃厚な溶液で再生した樹脂を水洗した場合には，浸出液濃度が分析方法によらずほぼ等しくなったが，稀薄な溶液で再生した樹脂を水洗した場合には，浸出液濃度が対立イオン濃度>導電率による相当濃度>非対立イオン濃度の順になった。また，十分に水洗した樹脂をさらに水洗した場合にも導電率は変化し，対立イオン濃度は増加した。この外，浸出液のpHも測定し，これらの結果から，分析方法による濃度の相違は脱塩水中の雑イオンと対立イオンの交換反応によること，そしてこの雑イオンは脱塩水中に存在する微量の残存イオンと空気中のCO₂が溶解して生ずるH⁺であることを確かめた。また，雑イオン交換を伴う浸出速度は，粒子内からの再生剤の浸出を粒子内拡散支配とし，雑イオンと対立イオンの交換速度を液境膜内拡散支配と考えて解析することにより，実験結果をよく説明できた。

第6章 液・固系流動層の流動と液および粒子の軸方向混合

液・固系流動層を用いてイオン交換操作を行なうためには，流動層内における諸特性を知る必要があるが，液・固系流動層に関する研究は比較的少なく，しかもその結果は実験条件の相違などにより，かなり異なっているものが少なくない。

そこで，本章においては液・固系流動層内における流動ならびに液および粒子の混合について研究した。まず，流動層の圧損失を測定して流動化開始速度を求め，また流動層々高を測定して流動層の空間率を求める実験式を得た。

液の軸方向混合は，内径の異なる2個の塔を用い，種々の粒径のガラス球およびポリスチレン球を流動化させ，残余濃度法によって解析した。その結果，液の軸方向混合は，粒子の終末速度におけるレイノルズ数(Re_t)が，ほぼストークス範囲にあるときは拡散モデルで整理することができ，そして，その混合特性 P'_{θ} をレイノルズ数の比（操作条件のレイノルズ数と Re_t の比）の関数として整理したところ，ガラス球およびポリスチレン球の結果が一致した。

Re_t がストークス範囲を大きく超えると，実験結果を拡散モデルでは整理できなくなるので，新たに修正槽列モデルを提出した。本モデルは，1個の大きな完全混合槽と($n-1$)個の等容積の小さな完全混合槽からなる槽列モデルで，大きな完全混合槽の全流動層に対して占める体積比 β と，槽の数 n によって混合の程度を表現しようというものである。本実験においては $n=200$ の理論曲線が実験結果とよく一致し，また β は液流速および固定層々高によって変化した，これらの関数として実験式により整理することができた。なお，塔径が小になると，拡散モ

*2 導電率をHCl（またはNaCl）濃度に換算したもの

デルを適用できる Re_t の範囲が大きくなった。

粒子の軸方向混合については、流動層内に混入した着色粒子の挙動より、拡散モデルを適用できる系においてはその混合を無視できることが分った。

第7章 液・固系流動層によるカチオン交換樹脂の水洗

連続操作も可能であり、かつ粒子を完全に水洗するための装置としては、液・固系流動層が最も適していると考えられる。そこで、第6章までの結果を参考にして、液・固系流動層によるカチオン交換樹脂の水洗実験を行なうとともに、理論的に解析した。

理論解析に際しては、粒径変化がなく、粒子内拡散係数および分配係数は濃度によって変わらず、また粒子の混合および液の半径方向混合を無視し、液の軸方向混合には拡散モデルを適用できるものと仮定した。そして、液境膜抵抗を考慮した場合と無視した場合について理論解を得た。

実験は、まず粒子内に収着したホルムアルデヒド^{*}を水洗する場合について、液流速、粒子充填量、温度などを変えて行ない、実験値と理論解による計算値が一致することを確認した。そして、実験条件における計算値の比較から、液境膜抵抗を無視しても差支えないことが分った。

つぎに、臭化水素酸を水洗する実験を行ない、かつドナン平衡を考慮した場合の理論値を数値計算によって求め、実験結果および先に求めた理論解による計算値と比較・検討した。その結果、ドナン平衡を考慮した計算値と理論解による計算値の差は数%以内であり、また実験結果と計算値もよく一致した。

なお、電解質(HBr)水洗の場合における流出液の濃度変化と粒子内残留率について理論曲線を検討した結果、流出液濃度は急速に低下するが、粒子内残留率の減少が極めて緩慢なので、流出液濃度の分析値によって水洗の終点を決めることは無理であり、理論計算により水洗時間を決めなければならないことが分った。

第8章 総 括

第2章～第7章の結果を総括した。

* ホルムアルデヒドを水洗する場合は、理論解析の際の条件を十分満足する。

審 査 結 果 の 要 旨

連続式イオン交換装置を操作あるいは設計する場合、使用する装置の特性と、イオン交換樹脂内外の物質移動現象を十分に把握しておく必要があるが、いずれも不明の点が極めて多い現状である。そこでまずイオン交換樹脂内外の物質移動現象を解明し、ついで連続式イオン交換操作に最適とみられる液固系流動層の諸特性を明らかにし、最後にこれらの知見をもとに液固系流動層でイオン交換樹脂からの物質移動を行なわせた場合の諸現象を解析した。

本論文は、これらの結果をまとめたもので8章より成る。

第1章は緒論である。

第2章は脱塩水中で予め膨潤させた樹脂を電解質溶液に浸した場合およびその逆の場合の粒径変化を測定した結果を述べたもので、それぞれ極小または極大値を経て、ある平衡値に到達することを見出し、イオン価数がそれらを定める要因の一つになると推定した。

第3章は電解質の樹脂内拡散および分配平衡を測定したもので、まず分配平衡がドナン型に近いことを示し、つぎに実測値をよく表現する拡散理論を、粒径変化を考慮して新たに導出している。

第4章は従来全く省みられなかった樹脂内よりの溶出微量成分に関するもので、それらがおもに芳香族スルホン酸および芳香族カルボン酸構造を含む物質であることを見出し、さらにその溶出速度をも測定している。

第5章ではイオン交換樹脂水洗後の水の導電率またはpHには、水洗用の水に含まれる微量成分および空気中の CO_2 が大きく影響することを、実験的、理論的に明らかにし、通常用いられている水洗過程終点の決定法に問題があることをはじめて指摘した。

第6章は液固系流動層における流動ならびに軸方向混合について研究したもので、液の軸方向混合には従来使用されている拡散モデルが適用できない場合もあることを見出し、新たに修正槽列モデルでその混合特性を表わした。

第7章では液固系流動層による樹脂の水洗過程を理論的、実験的に研究したもので、分配平衡がドナン型の場合と線型の場合のそれぞれについて、粒子内拡散および液の軸方向混合を考慮した理論解を実測値と比較したところ、ドナン型の場合でも線型の理論値で十分近似しうることを明らかにした。

第8章は全体を総括したものである。

以上要するに本論文は、イオン交換操作における物質移動の諸問題について検討するとともに、イオン交換を含む液固系物質移動装置の設計に対する基盤を与えたもので、化学工学ならびに化学工業上寄与するところが少なくない

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。